



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10163131 A**(43) Date of publication of application: **19.06.98**

(51) Int. Cl

H01L 21/285
H01L 21/285
C01G 55/00
C23C 16/40
H01L 27/10
H01L 27/108
H01L 21/8242

(21) Application number: **08317465**(71) Applicant: **FUJITSU LTD**(22) Date of filing: **28.11.96**(72) Inventor: **NAKABAYASHI MASAOKI**

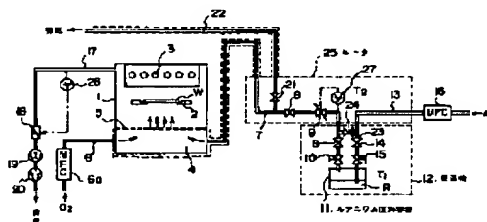
(54) **METHOD OF FORMING RUTHENIUM OXIDE
 FILM AND METHOD OF MANUFACTURING
 SEMICONDUCTOR DEVICE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable film forming at high temps. to form a Ru oxide film durable to high temps., by introducing an Ru org. metal compd. and oxidative gas in a film forming region, setting the O partial pressure to specified value, and vapor-phase-depositing an Ru oxide film on a substrate.

SOLUTION: A CVD apparatus has a stainless or Al film forming chamber 1 with a gas feed part 4 connected to a first gas feed pipe for feeding O and second gas feed pipe for feeding an Ru-contg. gas. To the gas upstream of the first gas feed pipe 6 an O-bottle is connected through a mass flow controller 6a. An Ru org. metal compd. and oxidative gas are introduced in a film-forming region and the O partial pressure is set to 6Torr or less to grow an Ru oxide film in vapor phase on a substrate W. This allows the Ru oxide film to be formed by the chemical vapor deposition method even at a growing temp. of 500°C or more.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO





PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-163131

(43)Date of publication of application : 19.06.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/285
H01L 21/285
C01G 55/00
C23C 16/40
H01L 27/10
H01L 27/108
H01L 21/8242

(21)Application number : 08-317465

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 28.11.1996

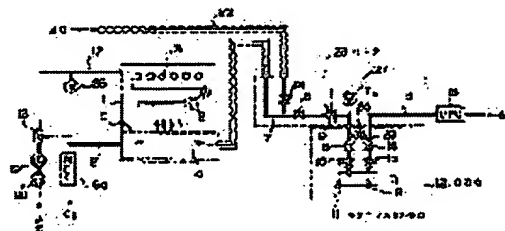
(72)Inventor : NAKABAYASHI MASAOKI

(54) METHOD OF FORMING RUTHENIUM OXIDE FILM AND METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable film forming at high temps. to form a Ru oxide film durable to high temps., by introducing an Ru org. metal compd. and oxidative gas in a film forming region, setting the O partial pressure to specified value, and vapor-phase-depositing an Ru oxide film on a substrate.

SOLUTION: A CVD apparatus has a stainless or Al film forming chamber 1 with a gas feed part 4 connected to a first gas feed pipe for feeding O and second gas feed pipe for feeding an Ru-contg. gas. To the gas upstream of the first gas feed pipe 6 an O-bottle is connected through a mass flow controller 6a. An Ru org. metal compd. and oxidative gas are introduced in a film-forming region and the O partial pressure is set to 6Torr or less to grow an Ru oxide film in vapor phase on a substrate W. This allows the Ru oxide film to be formed by the chemical vapor deposition method even at a growing temp. of 500° C or more.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The formation method of the ruthenium oxide film characterized by introducing a ruthenium organometallic compound and oxidization gas into a membrane formation field, setting oxygen tension as 6 or less Torr, and carrying out the vapor growth of the ruthenium oxide film on a substrate.

[Claim 2] The aforementioned ruthenium organometallic compound is Ru (DPM)₃, Ru (DMHPD)₃, and Ru (C₅H₅)₂. The formation method of the ruthenium oxide film according to claim 1 characterized by being either.

[Claim 3] The aforementioned oxidization gas is the formation method of the ruthenium oxide film according to claim 1 characterized by being gas which mixed two or more [a kind of] gas of oxygen, a nitrogen dioxide, and the nitrogen monoxides.

[Claim 4] The reaction pressure for performing the aforementioned vapor growth is the formation method of the ruthenium oxide film according to claim 1 characterized by being 5 - 10 Torr.

[Claim 5] The formation method of the ruthenium oxide film according to claim 1 characterized by setting the aforementioned substrate temperature in the case of the aforementioned vapor growth as 500-600 degrees C.

[Claim 6] The process which forms the 1st metal membrane through direct or an insulator layer on a semiconductor substrate. The process which forms a dielectric film on this 1st metal membrane. The process which forms the 2nd metal membrane on this dielectric film. It is the manufacture method of the semiconductor device equipped with the above, and the process which forms at least one side among the 1st metal membrane of the above and the 2nd metal membrane of the above introduces a ruthenium organometallic compound and oxidization gas, and is characterized by the bird clapper from the process which sets oxygen tension as 6 or less Torr, and carries out the vapor growth of the ruthenium oxide.

[Claim 7] The aforementioned ruthenium organometallic compound is Ru (DPM)₃, Ru (DMHPD)₃, and Ru (C₅H₅)₂. The manufacture method of the semiconductor device according to claim 6 characterized by being either.

[Claim 8] The reaction pressure for performing the aforementioned vapor growth is the manufacture method of the semiconductor device according to claim 6 characterized by being 5 - 10 Torr.

[Claim 9] The formation method of the ruthenium oxide film according to claim 6 characterized by setting the aforementioned substrate temperature in the case of the aforementioned vapor growth as 500-600 degrees C.

[Claim 10] Formation of the aforementioned dielectric film of the aforementioned capacitor is TiO (Ba, Sr) ₃, SrTiO₃, Pb(Zr, Ti) O₃, PbTiO₃ and O (Zr (Pb, Ln), Ti)₃, or Bi₄Ti₃O₁₂. The formation method of the ruthenium oxide film according to claim 6 characterized by carrying out by forming.

[Claim 11] The formation method of the ruthenium oxide film according to claim 6 characterized by having the process which forms a ruthenium film as a ground of the aforementioned ruthenium oxide before forming the aforementioned ruthenium oxide which constitutes the 1st electrode of the above, or the 2nd electrode of the above.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the method of forming a ruthenium oxide film using the raw material of an organometallic compound, and the manufacture method of the semiconductor device containing the manufacturing process of oxidization RUTENIU in more detail about the manufacture method of the semiconductor device equipped with the formation method of a ruthenium oxide film, and the ruthenium oxide thin film.

[0002]

[Description of the Prior Art] Ruthenium oxide film which is an electric conduction film (RuO₂) It is applied to devices, such as DRAM and FeRAM, as a capacitor electrode of a thin film capacitor using strength and the quantity dielectric. Various methods, such as sputtering and CVD, have been adopted as the membrane formation method of RuO₂. The manufacture method of RuO₂ by CVD is indicated by JP,6-283438,A. The CVD is performed using the CVD system of structure as shown in drawing 10.

[0003] The CVD system is a carburetor 101. Carburetor 101 which paid and heated the evaporation raw material Argon gas (carrier gas) and oxygen gas are introduced inside, and it is a reaction chamber 102 about these gas and gas of an evaporation raw material. Substrate maintenance base 103 led and heated Gas is contacted upwards and membranes are formed. For example, 2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3 Five - It is a carburetor 101 about a heptane dione ruthenium (2, 2, 6, and 6-Tetramethyl, 5-heptanedione Ruthenium, Ru (DPM)3). It is this carburetor 101, putting in inside and using the temperature as 125 degrees C. Ar gas is supplied by the flow rate of 100 ml/min, oxygen gas is mixed by the flow rate of 200 ml/min here, and this mixed gas is used as material gas. And it lets a gas pipe pass and is a reaction chamber 102 about material gas. It supplies inside.

[0004] Reaction chamber 102 Stainless steel hot platen 103 currently heated at 360 degrees C by electric heat inside (substrate maintenance base) It is a substrate 104 upwards. It places and is the substrate 104. Material gas is supplied and it is a substrate 104. Ru (DPM)3 is pyrolyzed in a top and it is a substrate 104. RuO₂ film is deposited upwards. The gas pressure of the system of reaction is 5Torr(s). The deposit speed of RuO₂ film by this membrane formation method is about 15 nm/min.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, in the former, in order to grow up RuO₂ film, RuO₂ film had been obtained by low-temperature growth of about 120 degrees C. However, as for RuO₂ film which grew at low temperature, Ru metal and oxide phases other than RuO₂ exist in a front face and the grain boundary. A ruthenium (Ru) is an element with the valence of 2 - 8 **, and there are RuO₂, RuO₄, etc. in the oxide. Since RuO₄ is a gas to being a solid-state, in case RuO₂ grows RuO₂ film by CVD, it heats substrate temperature at about 500 degrees C, if it is set as the value which described above other conditions, such as a quantity of gas flow, many RuO(s)₄ will be generated and a film will not deposit it. This is a reaction chamber 102. Ru (DPM)3 conveyed inside is a substrate 104 under the elevated temperature of about 500 degrees C. It is for decomposing on a front face, reacting with the oxygen those in gas contained, and generating RuO₄. [many]

[0006] as ruthenium content gas — in addition, 2, the 6-dimethyl -3, and 5- A heptane dione ruthenium (2, 6-dimethyl-3, and 5-heptanedione Ruthenium and Ru₃ (DMHPD)) and screw SAIKURO PENTA-JIONIRU ruthenium (Bis(syclopenta-dienyl) Ruthenium, Ru (C5H5)) etc. — it is and the same result arises also with this raw material By the way, even if it forms RuO₂ film by low-temperature growth, stating below may become a cause and it may be ruined.

[0007] It will be ruined, if the thin film capacitor has the structure which sandwiched the dielectric film by the electrode and the structure using TiO(Ba, Sr)₃ film of a high dielectric is adopted as the dielectric film, using RuO₂ film as the lower electrode. This is because the ruthenium oxides and ruthenium pure metals other than RuO₂ which exist in the front face of RuO₂ film or its grain boundary will react with oxygen with the temperature of 500 degrees C or more, and will serve as RuO₄ and it will become easy to evaporate them, if TiO(Ba, Sr)₃ is grown up on RuO₂ film, since the membrane formation temperature of TiO(Ba, Sr)₃ is 500 degrees C or more.

[0008] Thus, if ruined, big irregularity will occur in the front face. Therefore, if RuO₂ film is used as an electrode of a thin film capacitor and voltage is impressed to this electrode, electric field will concentrate on the heights on the front face of an electrode which consists of RuO₂ locally, and it will become easy to produce dielectric breakdown in an inter-electrode dielectric film. As mentioned above, if it is going to grow up an oxidization RUTENIU film at an elevated temperature within atmosphere with many oxygen flow rates, RuO₄ will be generated preferentially and a film will not grow on a substrate, but moreover, if a ruthenium oxide film is grown up at low temperature, in case not only RuO₂ but another ruthenium oxide and another ruthenium exist in a film and a dielectric film is grown up on it, it will become the cause whose ruthenium oxide-film front face is ruined.

[0009] this invention is made in view of such a problem, membranes can be formed at the temperature of 500 degrees C or more, and it aims at offering the formation method of the ruthenium oxide film which can moreover bear the elevated temperature of 500 degrees C or more, and the manufacture method of a semiconductor device including the formation process of the ruthenium oxide.

[0010]

[Means for Solving the Problem]

(Means) The above-mentioned technical problem introduces a ruthenium organometallic compound and oxidization gas into the membrane formation field 1, and solves them by the formation method of the ruthenium oxide film characterized by setting oxygen tension as 6 or less Torr, and carrying out the vapor growth of the ruthenium oxide film 32 on Substrate W so that it may illustrate to drawing 1 and drawing 2.

[0011] In the formation method of the above-mentioned ruthenium oxide film, the aforementioned ruthenium organometallic compound is characterized by being Ru (DPM)₃, Ru (DMHPD)₃, or Ru (C₅H₅)₂. It sets to the formation method of the above-mentioned ruthenium oxide film, and the aforementioned oxidization gas is characterized by being gas which mixed two or more [a kind of] gas of oxygen (O₂), a nitrogen dioxide (NO₂), and the nitrogen monoxides (N₂O).

[0012] In the formation method of the above-mentioned ruthenium oxide film, reaction pressure for performing the aforementioned vapor growth is characterized by being 5 - 10Torr. In the formation method of the above-mentioned ruthenium oxide film, it is characterized by setting the aforementioned substrate temperature in the case of the aforementioned vapor growth as 500-600 degrees C. The process which forms the 1st metal membrane 52 through direct or an insulator layer on the semiconductor substrate 40 so that the above-mentioned technical problem may be illustrated to drawing 6 and drawing 7. In the manufacture method of a semiconductor device including the formation of a capacitor which has the process which forms a dielectric film 54 on this 1st metal membrane 52, and the process which forms the 2nd metal membrane 55 on this dielectric film 54. The process which forms at least one side among the 1st metal membrane 52 of the above, and the 2nd metal membrane 55 of the above. A ruthenium organometallic compound and oxidization gas are introduced and it solves by the manufacture method of the semiconductor device characterized by the bird clapper from the process which sets oxygen tension as 6 or less Torr, and carries out the vapor growth of the ruthenium oxide.

[0013] Setting to the manufacture method of the above-mentioned semiconductor device, the aforementioned ruthenium organometallic compound is Ru (DPM)₃, Ru (DMHPD)₃, and Ru (C₅H₅)₂. It is characterized by being either. In the manufacture method of the above-mentioned semiconductor device, reaction pressure for performing the aforementioned vapor growth is characterized by being 5 - 10Torr. In the manufacture method of the above-mentioned semiconductor device, it is characterized by setting the aforementioned substrate temperature in the case of the aforementioned vapor growth as 500-600 degrees C.

[0014] Setting to the manufacture method of the above-mentioned semiconductor device, formation of the aforementioned dielectric film 54 of the aforementioned capacitor is TiO (Ba, Sr) ₃, SrTiO₃, Pb(Zr, Ti) O₃, PbTiO₃ and O (Zr (Pb, Ln), Ti)₃, or Bi₄Ti₃O₁₂. It is characterized by carrying out by forming. In the manufacture method of the above-mentioned semiconductor device, before forming the aforementioned ruthenium oxide which constitutes the 1st electrode 52 of the above, or the 2nd electrode 55 of the above, it is characterized by having the process which forms a ruthenium film as a ground of the aforementioned ruthenium oxide.

[0015] (Operation) Next, an operation of this invention is explained. According to this invention, in order to form a ruthenium oxide film, a ruthenium organometallic compound and oxidization gas are introduced into a membrane formation field, and it is contingent [on setting oxygen tension as 6 or less Torr]. According to this, formation of the ruthenium oxide film according growth temperature to a vapor growth as for 500 degrees C or more is attained.

[0016] By setting a growth pressure as 5 - 10Torr, it becomes easy to adjust the surface morphology and growth of the ruthenium oxide film is a growth rate 50 - 100 nm/min. It can be made a grade. Surface morphology is controlled by adjustment of the oxygen pressure force. Moreover, if surface morphology of ruthenium oxide is smoothed, when applying the ruthenium oxide film as an electrode of a capacitor, local electric-field concentration is suppressed.

[0017] Furthermore, if the oxygen tension at the time of ruthenium oxide growth is set as 6 or less Torr, only RuO₂ phase exists, without containing a ruthenium phase and ruthenium oxide phases other than RuO₂ in a film. Therefore, in case an oxide dielectric film is formed at the elevated temperature of 500 degrees C or more on the ruthenium oxide film, in the front face and the grain boundary of ruthenium oxide, generation of RuO₄ which are ruthenium oxides other than RuO₂ and the oxide of a ruthenium is lost, and its morphology of the RuO₂ film front face by generation of RuO₄ is not ruined.

[0018] [Embodiments of the Invention] Then, the operation gestalt of this invention is explained based on a drawing below. Drawing 1 is a CVD system used for membrane formation of 1 operation gestalt of this invention. The CVD system shown in drawing 1 has the membrane formation room (chamber) 1 which consists of stainless steel, aluminum, etc. In the membrane formation room 1, the shower board 5 which has the hole of a large number which turn and emit the gas in the substrate supporter 2 which supports Substrate W, the heater 3 which heats Substrate W, the gas induction 4 which is the space which introduces reactant gas, and the gas induction 4 to the substrate supporter 2 is formed.

[0019] The 1st gas supply pipe 6 for introducing oxygen and the 2nd gas supply pipe 7 for introducing ruthenium content gas are connected to the gas induction 4. The oxygen cylinder (un-illustrating) is connected to the gas upstream of the 1st gas supply pipe 6 through mass-flow controller (MFC) 6a. Moreover, the edge of the gas upstream of the 2nd gas supply pipe 7 is inserted in the space of the ruthenium raw material container 11 through the opening-and-closing valves 8 and 10 and the flow control valve 9.

[0020] The ruthenium raw material container 11 is the 1st temperature T1 by the thermostat 12. It is heated, the powdered ruthenium raw material R contained in it is heated, and it sublimates. Moreover, in order to send the sublimated ruthenium raw material R in the 2nd gas supply pipe 7, the 3rd gas supply pipe 13 for introducing inactive carrier gas like argon gas is connected to the ruthenium raw material R container 11 through the opening-and-closing valve. The argon chemical cylinder (un-illustrating) is connected to the gas downstream of the 3rd gas supply pipe 13 through the opening-and-closing valves 14 and 15 and the mass-flow controller (MFC) 16.

[0021] As a ruthenium solid-state raw material contained by the ruthenium raw material container 11, there are Ru (DPM)₃, Ru (DMHPD)₃, Ru (C₅H₅)₂, etc. Moreover, in the membrane formation room 1, the 1st exhaust pipe 17 is connected to the gas induction 4 and the opposite side to the substrate supporter 2, and it is constituted so that the membrane formation room 1 interior may be decompressed to a predetermined pressure with the pressure regulating valve 18, the mechanical booster pump 19, and the dry pump 20 which were connected to the 1st exhaust pipe 17.

[0022] The 2nd exhaust pipe 22 is connected to the 2nd above-mentioned gas supply pipe 7 through the opening-and-closing valve 21. Moreover, a by-path pipe 23 is connected to the 2nd gas supply pipe 7 and the 3rd gas supply pipe 13. By connecting

the opening-and-closing valve 24 to the by-path pipe 23 furthermore, and opening the opening-and-closing valve 24, and closing the opening-and-closing valves 8 and 14, and continuing supplying carrier gas in the 2nd gas supply pipe 7 through the 3rd gas supply pipe 13 It is constituted so that the ruthenium content gas in the 2nd gas supply pipe 7 may be discharged through the 1st gas supply pipe 6 or the 2nd exhaust pipe 22.

[0023] Around the 2nd and 3rd gas supply pipes 7 and 13, the 2nd exhaust pipe 22, and the gas induction 4 It is the 1st temperature T1 about them. The 2nd high temperature T2 The heater 25 for heating is arranged and, thereby, condensation-ization of the raw material of the shape of gas in the inside of the four gas induction, the 2nd exhaust pipe 22, the 2nd, and 3rd gas supply pipes 7 and 13 is suppressed.

[0024] In addition, the sign 26 in drawing is the 1st pressure gage attached in the 1st exhaust pipe 17, and the data of the measured pressure are constituted so that it may input into a pressure regulating valve 18. Moreover, a sign 27 is the 2nd pressure gage connected to the 2nd gas supply pipe 7, and it is adjusted so that the flow rate in the flow control valve 9 attached in the 2nd gas supply pipe 7 according to the pressure may become a predetermined value.

[0025] The ruthenium film and the ruthenium oxide film were formed on Substrate W using such a CVD system, and the phase and surface morphology of the ruthenium oxide film were investigated. First, the substrate W which is going to form a film is attached in the substrate supporter 2, and while decompressing until it subsequently drives mechanical-booster POMBU 19 grade and the inside of the membrane formation room 1 is set to 1 - 10Torr at the time of membrane formation, Substrate W is heated in temperature of 500-600 degrees C at a heater 3.

[0026] Moreover, if powdered Ru (DPM)3 is contained and sealed in the ruthenium raw material container 11 and heating maintenance of Ru (DPM)3 is further carried out by the thermostat 12 at 200 degrees C which is the sublimation temperature, Ru (DPM)3 will sublimate. If argon (Ar) gas is supplied by the flow rate of about 300 sccm(s) as carrier gas in the ruthenium raw material container 11 through the 3rd gas supply pipe 13, sublimated Ru (DPM)3 will be introduced into the gas induction 4 through the 2nd gas supply pipe 7 with Ar gas.

[0027] In this case, if the 2nd gas supply pipe 7 is heated at a heater 25 at 210 degrees C higher 10 degrees C than the sublimation temperature of the ruthenium raw material R, condensation of the raw material within a pipe will be suppressed and a raw material will be efficiently supplied to it in the membrane formation room 1. And when the mixed gas of Ru (DPM)3 and an argon is supplied to Substrate W through the hole of the gas induction 4 and the gas shower board 5 in the membrane formation room 1, on Substrate W, it is drawing 2 (a) by decomposition by the heat from a heater 3. The ruthenium (Ru) film 31 as shown grows.

[0028] If oxygen (O2) gas is introduced into the gas induction 4 by the mass-flow controller through the 1st gas supply pipe 6 by the fixed flow rate of 10 - 50sccm within the limits after forming the Ru film 31, Ru (DPM)3 and Ar will be mixed with oxygen within the gas induction 4. The mixed gas is supplied on Substrate W through the hole of the gas shower board 5. When this invention person etc. changed a growth pressure and oxygen tension and the phase of a ruthenium oxide film was investigated, depending on conditions, it is drawing 2 (b). Formation of the ruthenium oxide film 32 was attained so that it might be shown. When the phase of the ruthenium oxide film 32 was investigated, not only RuO2 phase but Ru phase might be contained by the difference of oxygen tension. Furthermore, by changing oxygen tension showed that the surface morphology of the ruthenium oxide film 32 changed.

[0029] For example, the place to which oxygen tension was changed to 0.05 - 0.5Torr, having decompressed the pressure in the membrane formation room 1 to 10Torr(s), and having used substrate temperature as 500 degrees C, Although RuO2 film with which oxygen tension 5Torr does not contain Ru phase although a result like drawing 3 is obtained, and RuO2 film which does not contain non-oxidized Ru phase in 0.1 or more Torrs of oxygen tension is formed and it is not shown in drawing 3 was formed The ruthenium oxide film was not formed in the oxygen tension beyond it.

[0030] That is, when the growth pressure was set to 10Torr(s) and oxygen tension was made lower than 0.1Torr(s), it turns out that non-oxidized Ru phase is contained in the ruthenium oxide film 32. If the high dielectric film which is a multiple oxide is grown up on the ruthenium oxide film containing Ru phase — that a ruthenium phase (Ru phase) oxidizes at the time of membrane formation of a high dielectric *** — Ru phase — high dielectricity — it will react with oxygen in the living body, consequently ruthenium oxides other than RuO2 will be generated When oxidization of the aforementioned ruthenium takes place, the concavo-convex dry area of the morphology on the front face of a ruthenium is produced, the electric-field concentration by the heights generated when voltage is impressed to a capacitor electrode arises, and it is slack. Moreover, oxidization of the ruthenium by the oxygen in a high dielectric serves as a film which suffered a loss in oxygen, and deteriorates membranous quality.

[0031] High dielectric oxide 3, for example, (Br, Sr), TiO, When it deteriorates, decline in a dielectric constant and the increase in a leakage current are caused, and it is TiO (Br, Sr)3. A film stops fully functioning as a dielectric film of a capacitor. When the specific resistance of RuO2 film which formed oxygen tension as 0.05 - 5.0Torr was measured by the 4 ***** method, it was set to 50 - 60microomegacm, and the almost same value as a bulk crystal was acquired.

[0032] In addition, drawing 3 also measured the phase of the ruthenium oxide film which measures with an X-ray diffraction method (XRD), and is described below by the same method. Next, oxygen tension is changed by setting a growth pressure to 10Torr(s), setting substrate temperature as 600 degrees C, and it is drawing 2 (b). When the ruthenium oxide film 32 was grown up similarly, the result as shown in Table 1 was obtained, and the ruthenium oxide film 32 which does not contain non-oxidized Ru phase grew in the oxygen tension of 0.1 - 6.0Torr. However, when the film with which oxygen tension contains Ru phase in 0.07 or less Torrs was formed and the oxidization partial pressure was set to 7.0Torr(s), it turns out that a ruthenium oxide film does not grow.

[0033]

[Table 1]

Ru(DPM)₃を用いた成膜 (成膜圧力 10Torr)

酸素分圧 (Torr)	相
0.05	Ru
0.07	Ru
0.1	RuO ₂
0.5	RuO ₂
0.7	RuO ₂
1.0	RuO ₂
3.0	RuO ₂
5.0	RuO ₂
6.0	RuO ₂
7.0	成膜されない

[0034] When substrate temperature was set up within the limits of 500–600 degrees C by setting a deposition-chamber pressure to 10Torr(s) by the above, in the oxygen tension of 0.1 – 6.0Torr, growth of RuO₂ film which does not contain Ru phase was attained. Next, RuO₂ conventional film formed by the spatter and RuO₂ film which does not contain Ru phase which grew on the above-mentioned conditions by CVD were formed separately, and those samples were heated in the temperature of 500 degrees C, and 60 minutes under oxygen gas flow rate 5slm and the atmosphere of an ordinary pressure (760Torr). RuO₂ conventional film formed by the spatter was created at the substrate heating temperature of 350 degrees C. Both the thickness of each sample is 100nm. And the surface morphology of each sample changed, as shown in Table 2.

[0035]

[Table 2]

表面モフォロジ

	熱処理前	熱処理後
従来条件により作製したRuO ₂ 膜 (スパッタ 基板加熱温度300℃)	50nm	200nm
本発明を用いて作製したRuO ₂ 膜	30nm	55nm

[0036] According to Table 2, it turns out that change of the surface morphology by heating after growth is small according to RuO₂ film which does not contain Ru phase formed of CVD. On the other hand, if according to RuO₂ film formed by the spatter surface morphology becomes large and this RuO₂ film is used as an electrode of a capacitor, the irregularity on the front face of an electrode will become large, electric-field concentration will arise locally, and it will become easy to produce dielectric breakdown.

[0037] Surface morphology arises for the ruthenium pure metal which exists in a RuO₂ film front face and the RuO₂ grain boundary, or ruthenium oxides other than RuO₂ oxidizing, and being set to RuO₂ and RuO₄, depositing in a front face and the grain boundary, or evaporating. Although it stabilizes and exists even if RuO₂ is heated at 500 degrees C in oxygen atmosphere, a ruthenium pure metal and ruthenium oxides other than RuO₂ oxidize.

[0038] Next, the growth pressure in a deposition chamber was set to 5Torr(s), oxygen tension was changed, the ruthenium oxide film was formed, and the phase of the ruthenium oxide film was investigated. Ru (DPM)₃ was used as a ruthenium raw material, and argon gas was used as the carrier gas. In this case, substrate temperature was made into 600 degrees C. The phase of the ruthenium oxide film which grew according to this condition came to be shown in Table 3. According to Table 3, when oxygen tension was set to 2.5Torr(s), it turns out that RuO₂ film does not grow.

[0039]

[Table 3]

Ru(DPM)₃を用いた成膜 (成膜圧力 5Torr)

酸素分圧 (Torr)	相
0.05	Ru
0.1	RuO ₂
0.3	RuO ₂
0.5	RuO ₂
0.7	RuO ₂
0.8	RuO ₂
1.0	RuO ₂
1.5	RuO ₂
2.0	RuO ₂
2.5	成膜されない

[0040] According to Table 3, RuO₂ film which does not contain non-oxidized Ru phase was formed by setting up a growth pressure by 5Torr(s) and setting up oxygen tension within the limits of 0.1 – 2.0Torr. From the above thing, when using Ru (DPM) 3 as a ruthenium raw material, within the limits of the substrate temperature of 600 degrees C, the growth pressure 5 – 10Torr, RuO₂ film which does not contain Ru phase grows by setting up oxygen tension within the limits of 0.1 – 6.0Torr.

[0041] Moreover, Ru (DPM)3 was introduced in the deposition chamber 1 by argon gas, substrate temperature was made into 600 degrees C, and when RuO₂ film was grown up as 5Torr(s) and 10Torr, the relation between oxygen tension and surface morphology (irregularity) came to show a growth pressure to drawing 4. According to drawing 4, when a growth pressure is made still smaller than 5Torr(s), it turns out that it is difficult to set surface morphology as a desired size by adjustment of oxygen tension. On the other hand, if a growth pressure is set to 10Torr(s), although adjustment of surface morphology is comparatively easy, since the growth rate of RuO₂ film becomes small by the growth pressure beyond it, it is not desirable.

[0042] Next, it is Ru (C₅H₅)₂ as reactant gas instead of Ru (DPM)3. It used, and when the relation between the surface morphology (irregularity) at the time of setting substrate temperature into 600 degrees C, and setting a growth pressure to 5Torr (s) and 10Torr and oxygen tension was investigated, the result as shown in drawing 5 was obtained. That is, it turns out that the one where a growth pressure is smaller is difficult for adjustment of the size of surface morphology, and 5 or less Torr of growth pressures is not desirable.

[0043] By the way, according to Table 1 and 3, if oxygen tension becomes large, RuO₂ film will not grow. This is Ru (DPM)3 or Ru (C₅H₅)₂ which is material gas. In case it decomposes [oxidization gas and], it reacts and ruthenium oxide is generated, it is because the generation of RuO₄ became dominance rather than generation of RuO₂, and a film did not grow but the product evaporated rather than RuO₂. Next, it is Ru (C₅H₅)₂ as reactant gas instead of Ru (DPM)3. The relation between the oxygen tension at the time of using, making substrate temperature into 600 degrees C, and setting a growth pressure to 5Torr(s) and the phase of a ruthenium oxide film is shown in Table 4. Moreover, the oxygen tension at the time of considering as the same substrate temperature using the same reactant gas as this, and setting a growth pressure to 10Torr(s) and the phase of a ruthenium oxide film are shown in Table 5.

[0044]

[Table 4]

Ru(C₅H₅)₂を用いた成膜 (成膜圧力 5Torr)

酸素分圧 (Torr)	相
0.005	Ru
0.01	RuO ₂
0.03	RuO ₂
0.05	RuO ₂
0.07	RuO ₂
0.08	RuO ₂
0.1	RuO ₂
0.15	RuO ₂
0.2	RuO ₂
0.25	成膜されない

[0045]

[Table 5]

Ru(C₅H₅)₂を用いた成膜 (成膜圧力 10Torr)

酸素分圧 (Torr)	相
0.005	Ru
0.01	RuO ₂
0.05	RuO ₂
0.07	RuO ₂
0.1	RuO ₂
0.3	RuO ₂
0.5	RuO ₂
0.6	RuO ₂
0.7	成膜されない

[0046] Table 4 and Table 5 to Ru₂ (C₅H₅) Although RuO₂ film which does not contain Ru phase was able to be formed even if used, compared with the case where Ru (DPM)3 is used, 1 figure of oxygen tension for obtaining RuO₂ film which does not contain Ru phase became small, and it was understood that adjustment of the oxygen tension for forming RuO₂ film which does not contain Ru phase is difficult. In addition, as material gas, when Ru (DMHPD)3 was used, the same result as the case where Ru (DPM)2 is used was obtained.

(Explanation of the formation process of a capacitor) Next, in the manufacturing process of a DRAM cell, the formation process of the thin film capacitor which uses the RuO₂ above-mentioned film as an electrode is explained.

[0047] First, drawing 6 (a) The field oxide film 41 is formed in the circumference of a transistor formation field by the LOCOS

method among silicon-substrate 40W front faces so that it may be shown. Subsequently, the gate electrode 43 of MOS transistors 44 and 45 is formed in a transistor formation field through the gate oxide film 42. This gate electrode 43 extended on the field oxide film 41, and serves as the word line. Moreover, the impurity diffusion layers 46a and 46b used as the source of MOS transistors 44 and 45 and a drain are formed in the both sides of the gate electrode 43. drawing 6 (a) **** — one impurity diffusion layer 44 of two MOS transistors 44 and 45 which carry out proximal is common, and the bit line BL is connected to the impurity diffusion layer 44. In addition, the gate electrode 43 is covered by the insulator layers 47, such as SiO₂.

[0048] In such a state, it is drawing 6 (b). After covering MOS transistors 44 and 45 and the field oxide film 41 by the layer insulation films 48, such as SiO₂, so that it may be shown, contact hole 48a is formed on impurity diffusion layer 46b of the side to which the bit line BL of MOS transistors 44 and 45 is not connected. After that, it is drawing 6 (c). After forming the plug 49 which consists of a tungsten or poly SHIRIKO in contact hole 48a so that it may be shown, the titanium (Ti) film 50 and the titanium-nitride (TiN) film 51 are formed by sputtering. These Ti layers 50 and TiN(s) A layer 51 functions as a barrier metal. The typical membrane formation conditions of the Ti film 50 set to 40sccm(s) the argon quantity of gas flow which introduces 1mTorr and membrane formation substrate temperature for a membrane formation pressure into 300 degrees C and membrane formation atmosphere. Moreover, TiN In the case of a film 51, membranes are formed by introducing nitrogen gas by the flow rate of 30sccm(s) with the argon gas introduced into the membrane formation conditions of the Ti film 50.

[0049] Next, drawing 6 (d) The CVD system described above as an accumulation electrode 52 of a capacitor is used so that it may be shown, and it is TiN. Ru film 52a and RuO₂ film 52b are formed on a film 51. Ru film 52a is the Ti layer 50 which functions as a barrier metal, and TiN. A reaction with a lower layer is prevented by the layer 51. Formation of RuO₂ film 52b is set as the conditions which do not contain Ru phase, as already stated.

[0050] Then, the first resist 53 is applied to a RuO₂ film front face, this is exposed and developed, and only a plug 49 and the field of the circumference of it are made to remain. And drawing 6 (e) The first resist 53 is used as a mask and RuO₂ film 52b which is not covered by the mask by the ion milling method, Ru film 52a, the TiN film 51, and the Ti film 50 are *****ed so that it may be shown. In the conditions of ion milling, the incident angle of 1kV of acceleration voltage, pressure 2x10⁻⁴Torr, and ion makes etching time 7 minutes and 30 seconds 15 degrees to the membranous direction of a normal.

[0051] After finishing ion milling and exfoliating the first resist 53, it is drawing 7 (a). TiO₃ which is a high dielectric so that it may be shown (Ba, Sr) It considers as a dielectric film 54 and membranes are formed in thickness of about 180nm by the spatter. About spatter conditions, 25 mTorr and substrate temperature are not heated for a spatter pressure, but power is made to 1kW and spatter time is made into 5 minutes. Next, drawing 7 (b) Ru film, RuO₂ films, or these cascade screens (any may be the bottom) are formed as a counterelectrode 55 so that it may be shown. The formation condition is made the same as those membrane formation conditions that constitute the accumulation electrode 52.

[0052] The second resist 56 is applied to the front face of a counterelectrode 55, this is exposed and developed next, and it leaves the second resist 56 to a latus field rather than the accumulation electrode 52. And drawing 7 (c) The second resist 56 is used as a mask and the counterelectrode 55 and dielectric film 54 which are not covered by the mask by the ion milling method are *****ed so that it may be shown. About the conditions of ion milling, etching time is made [acceleration voltage /a pressure] into 9 minutes for the incident angle of 2x10⁻⁴Torr and ion 15 degrees to the membranous direction of a normal to 1kV.

[0053] Formation of a capacitor is ended by this patterning. Next, SiO₂ film 57 is formed in the thickness of 200nm by heat CVD, and it is a wrap about a capacitor etc. by this SiO₂ film 57. As growth conditions for the SiO₂ film 57, it is SiH₄ and NO₂. Using gas, substrate temperature is made into 300 degrees C, and 10Torr(s) and membrane formation time are made into 10 minutes for a pressure.

[0054] Opening (un-illustrating) is formed in SiO₂ film 57 using a resist mask and the RIE method, subsequently to its SiO₂ film and opening top, a titanium-nitride film is formed by the spatter, patterning of the titanium-nitride film is carried out, and wiring 58 is formed next. The DRAM cell which has the capacitor of a thin film stack structure is produced by the above process. Current density 10-8 A/cm² and the specific inductive capacity of the electrical property of the capacitor were 200 at the time of 2V impression.

[0055] Next, the process which connects an MOS transistor with a capacitor by the local interconnection is explained. First, drawing 6 (a) The same MOS transistor is formed. Next, drawing 8 (a) After forming Ru film 61a and RuO₂ film 61b in the whole in order so that it may be shown, a resist mask (un-illustrating) and ion milling are used, and patterning of Ru film 61a and the RuO₂ film 61b is carried out, and it leaves on the insulator layer 60 around an MOS transistor, and considers as the accumulation electrode 61.

[0056] Those films grow using the above-mentioned CVD system, and are drawing 6 (d). It forms by the same membrane formation conditions as Ru film 52a and RuO₂ film 52b which were shown, and the same thickness. Moreover, RuO₂ film 61b is performed on the above-mentioned conditions in which Ru phase does not exist. In addition, etching time is made [acceleration voltage /a pressure] into 7 minutes and 30 seconds for the incident angle of 2x10⁻⁴Torr and ion 15 degrees to the membranous direction of a normal to 1kV about the conditions of the ion milling method.

[0057] then, drawing 8 (b) Pb(Zr, Ti) O₃ which is a ferroelectric so that it may be shown from — the becoming dielectric film 62 is formed in thickness of 180nm by Rf sputtering. About spatter conditions, 25mTorr(s) and Substrate W are made into ordinary temperature for a spatter pressure, power is made to 1kW and spatter time is made into 5 minutes. Next, drawing 8 (c) The counterelectrode 63 which consists of the film, Ru film, or RuO₂ film which carries out the laminating of Ru and RuO₂ (the bottom is sufficient as any), and becomes is formed so that it may be shown. The membrane formation condition is made the same as the film which constitutes the accumulation electrode 61. Then, a resist 54 is applied on a counterelectrode 63, this is exposed and developed, and it leaves the circumference the accumulation electrode 61 top.

[0058] After that, it is drawing 9 (a). It *****s and the counterelectrode 63 and dielectric film 62 which were exposed from the resist 64 are removed so that it may be shown. The etching is performed by the ion milling method, and makes [a pressure / as opposed to /the membranous direction of a normal /for acceleration voltage] etching time 9 minutes for the incident angle of 2x10⁻⁴Torr and ion 15 degrees as opposed to 1kV. After removing a resist 54, it is drawing 9 (b). SiO₂ film 65 is formed in the whole by CVD at the thickness of 200nm, then the 1st — the 3rd through hole 65a-65c are formed the counterelectrode 65 top of a capacitor among SiO₂ films 65 on the impurity diffusion layers 46a and 46b of the couple of an MOS transistor so that it

may be shown.

[0059] The membrane formation conditions of SiO₂ film 65 are SiH₄ gas and N₂O. Using gas, 300 degrees C and a growth pressure are made to 10Torr(s), and membrane formation time is made into 10 minutes for substrate temperature. Next, after forming a titanium-nitride film in the whole, it is drawing 9 (c). So that it may be shown While forming the local interconnection 66 which carries out patterning of the titanium-nitride film, and is prolonged from the 2nd through hole 65b on one impurity diffusion layer 46b of an MOS transistor to the 1st through hole 65a on the counterelectrode 65 of a capacitor Bit line BL1 connected to 3rd through hole 65c on impurity diffusion layer 46a of another side of an MOS transistor It forms. furthermore, the whole — the layer insulation film 67 — forming — a it top — TiN from — the becoming wiring 68 is formed

[0060] As for 10–50nm and RuO₂ film, it is [the thickness of Ru film used for a capacitor as an electrode] desirable to be referred to as 50–100nm. You may form one of the accumulation electrode of the capacitor which more than explained, and the counterelectrodes from metals, such as platinum. In addition, as a dielectric film used for the above-mentioned capacitor, it is above-mentioned TiO (Ba, Sr)₃ and Pb(Zr, Ti) O₃. Otherwise, they are SrTiO₃, PbTiO₃, O (Zr (Pb, Ln), Ti)₃, and Bi₄Ti₃O₁₂. You may use. Moreover, you may use as a counterelectrode the platinum film formed by the spatter instead of Ru film and RuO₂ film. Furthermore, the same effect is acquired even if it is gas which mixed two or more [a kind of] gas not only of oxygen but oxygen (O₂), nitrogen dioxides (NO₂), and nitrogen monoxides (N₂O) as oxidization gas.

[0061] [Effect of the Invention] Since it is like contingent [on introducing a ruthenium organometallic compound and oxidization gas into a membrane formation field, and setting oxygen tension as 6 or less Torrs] according to this invention in order [which was described above] to form a ruthenium oxide film, formation of the ruthenium oxide film according growth temperature to a vapor growth as for 500 degrees C or more is attained.

[0062] By setting a growth pressure as 5 – 10Torr, it becomes easy to adjust the surface morphology and growth of the ruthenium oxide film is a growth rate 50 – 100 nm/min. It can be made a grade. Surface morphology is controllable by adjustment of the oxygen pressure force. Moreover, if surface morphology of ruthenium oxide is made small, when applying the ruthenium oxide film as an electrode of a capacitor, local electric-field concentration is suppressed.

[0063] Furthermore, when the oxygen tension at the time of ruthenium oxide growth was set as 6 or less Torrs, the ruthenium phase in a film is not contained but a dielectric film is formed at the elevated temperature of 500 degrees C or more on it, from the front face and the grain boundary of ruthenium oxide, it is hard coming to generate RuO₄ which is a gas, and generating of the dry area of the surface morphology by the heat of a ruthenium oxide film can be suppressed.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the block diagram of the growth equipment of a ruthenium film and a ruthenium oxide film which grows in the operation gestalt of this invention.

[Drawing 2] It is the cross section showing growth of a ruthenium film and a ruthenium oxide film in the operation gestalt of this invention.

[Drawing 3] It is drawing showing the analysis result by the X-ray diffraction method of the phase of the ruthenium oxide film in the operation gestalt of this invention.

[Drawing 4] It is drawing showing the surface morphology of a ruthenium oxide film and the relation of oxygen tension which use Ru (DPM)3 for a raw material, and are formed in the operation gestalt of this invention.

[Drawing 5] It sets in the operation form of this invention, and is Ru (CP)2 to a raw material. It is drawing showing the surface morphology of a ruthenium oxide film and the relation of oxygen tension which are used and formed.

[Drawing 6] It is the cross section (the 1) showing the manufacturing process of the 1st DRAM cell including the growth process of the ruthenium film in the operation form of this invention, and a ruthenium oxide film.

[Drawing 7] It is the cross section (the 2) showing the manufacturing process of the 1st DRAM cell including the growth process of the ruthenium film in the operation gestalt of this invention, and a ruthenium oxide film.

[Drawing 8] It is the cross section (the 1) showing the manufacturing process of the 2nd DRAM cell including the growth process of the ruthenium film in the operation gestalt of this invention, and a ruthenium oxide film.

[Drawing 9] It is the cross section (the 2) showing the manufacturing process of the 2nd DRAM cell including the growth process of the ruthenium film in the operation gestalt of this invention, and a ruthenium oxide film.

[Drawing 10] It is the outline block diagram of equipment which grows the conventional ruthenium oxide film.

[Description of Notations]

1 Membrane Formation Room

2 Substrate Supporter

3 Heater

4 Gas Induction

5 Shower Board

11 Ruthenium Raw Material Container

31 Ru Film

32 RuO2 Film

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

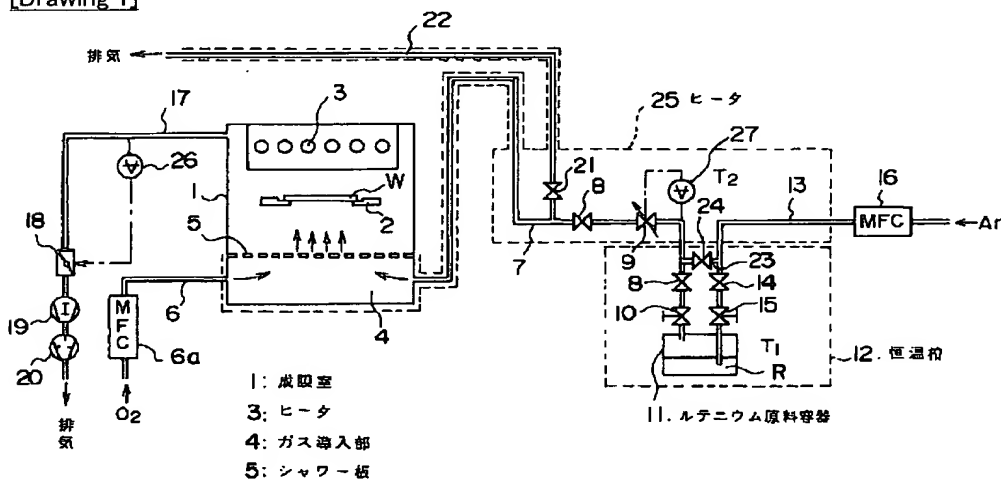
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

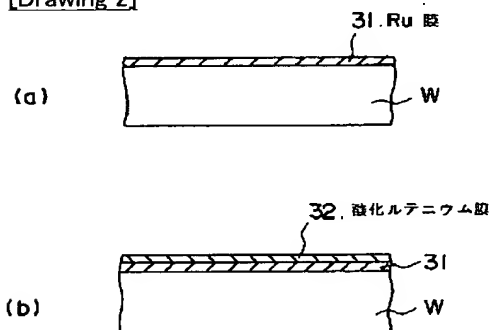
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

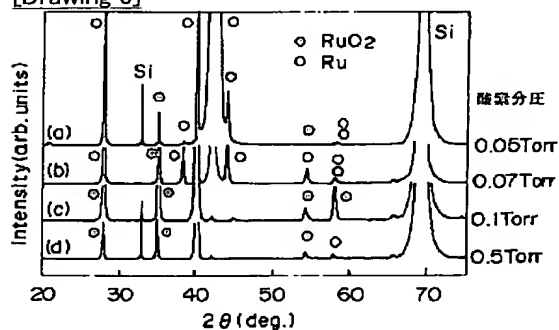
[Drawing 1]



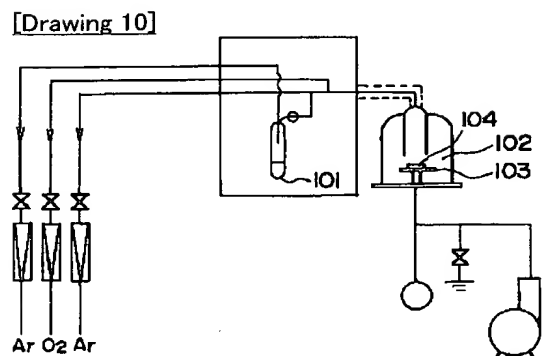
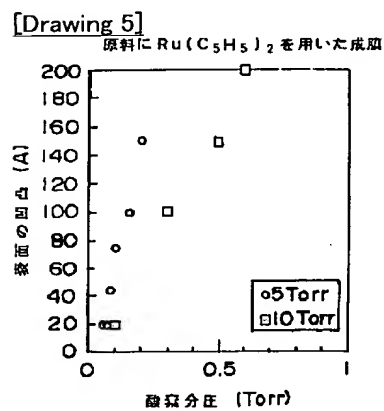
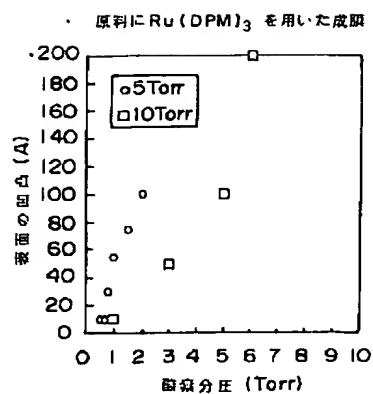
[Drawing 2]



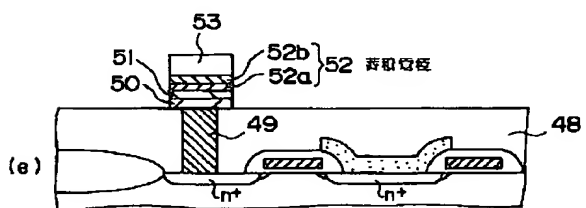
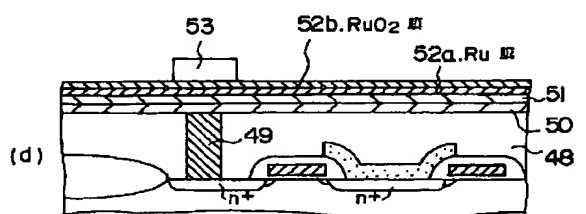
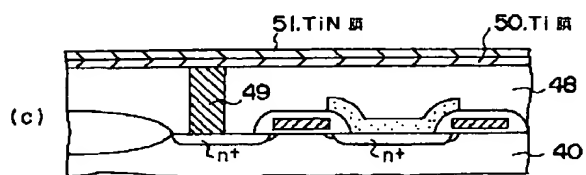
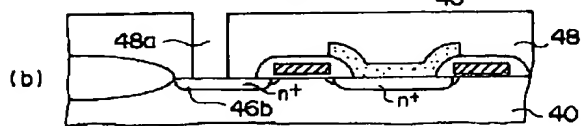
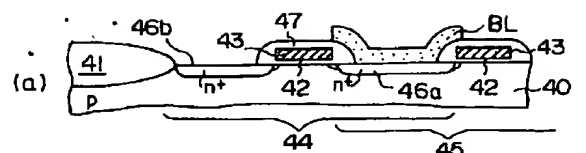
[Drawing 3]



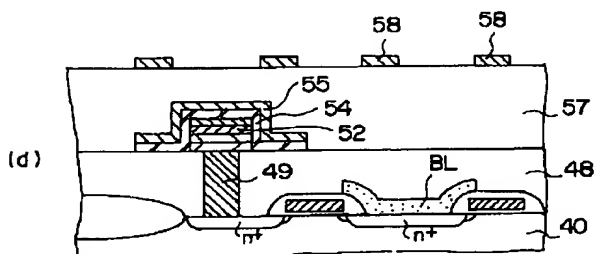
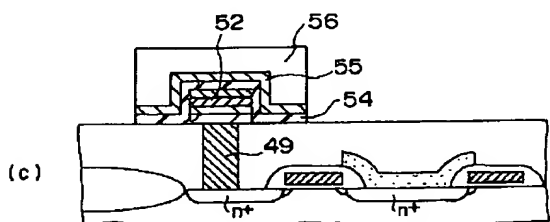
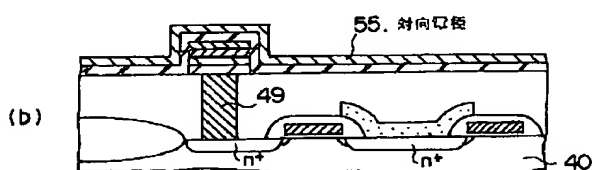
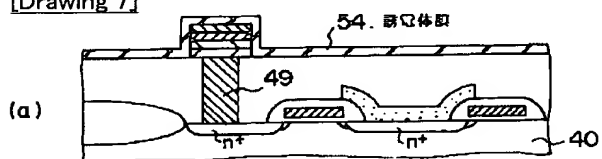
[Drawing 4]



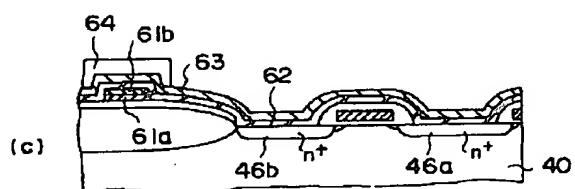
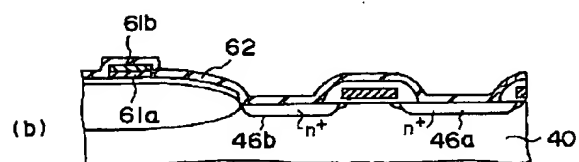
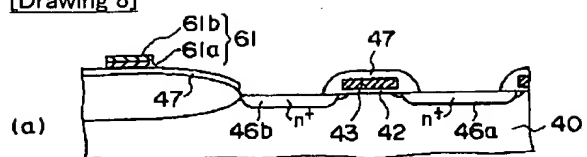
[Drawing 6]



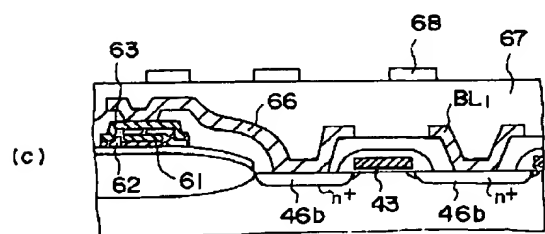
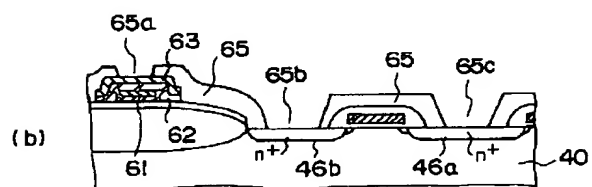
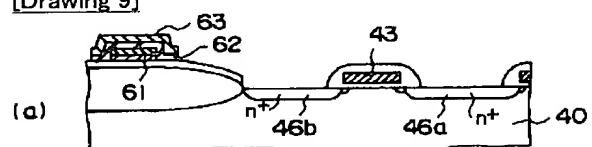
[Drawing 7]



[Drawing 8]



[Drawing 9]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-163131

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月19日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 21/285

3 0 1

H 0 1 L 21/285

3 0 1 R

C

C 0 1 G 55/00

C 0 1 G 55/00

C 2 3 C 16/40

C 2 3 C 16/40

H 0 1 L 27/10

4 5 1

H 0 1 L 27/10

4 5 1

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-317465

(22) 出願日

平成8年(1996)11月28日

(71) 出願人 00005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72) 発明者 中林 正明

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

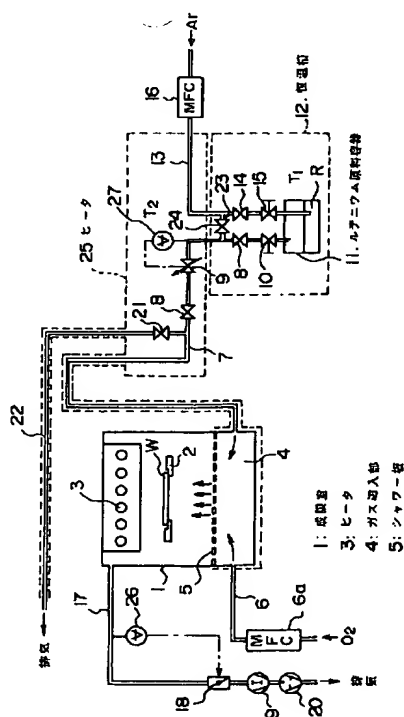
(74) 代理人 弁理士 岡本 啓三

(54) 【発明の名称】 酸化ルテニウム膜の形成方法および半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】酸化ルテニウム膜の形成方法に関し、500℃以上の温度で成膜が可能で、しかも500℃以上の高温に耐えられる膜を形成すること。

【解決手段】ルテニウム有機金属化合物と酸化ガスを成膜領域1に導入し、酸素分圧を6 Torr以下に設定して基板W上に酸化ルテニウム膜32を気相成長することの特徴とする酸化ルテニウム膜の形成方法を含む。



【特許請求の範囲】

【請求項1】ルテニウム有機金属化合物と酸化ガスを成膜領域に導入し、酸素分圧を6 Torr以下に設定して基板上に酸化ルテニウム膜を気相成長することを特徴とする酸化ルテニウム膜の形成方法。

【請求項2】前記ルテニウム有機金属化合物は、 $\text{Ru}(\text{DPM})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{DMHPD})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の酸化ルテニウム膜の形成方法。

【請求項3】前記酸化ガスは、酸素、二酸化窒素、一酸化窒素のうち一種又は複数のガスを混合したガスであることを特徴とする請求項1記載の酸化ルテニウム膜の形成方法。

【請求項4】前記気相成長を行うための反応圧力は5～10 Torrであることを特徴とする請求項1記載の酸化ルテニウム膜の形成方法。

【請求項5】前記気相成長の際の前記基板温度を500～600℃に設定することを特徴とする請求項1記載の酸化ルテニウム膜の形成方法。

【請求項6】半導体基板上に直接又は絶縁膜を介して第1の金属膜を形成する工程と、該第1の金属膜の上に誘電体膜を形成する工程と、該誘電体膜の上に第2の金属膜を形成する工程とを有するコンデンサの形成を含む半導体装置の製造方法において、前記第1の金属膜と前記第2の金属膜のうち少なくとも一方を形成する工程は、ルテニウム有機金属化合物と酸化ガスを導入し、酸素分圧を6 Torr以下に設定して酸化ルテニウムを気相成長する工程からなることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項7】前記ルテニウム有機金属化合物は、 $\text{Ru}(\text{DPM})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{DMHPD})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ のいずれかであることを特徴とする請求項6記載の半導体装置の製造方法。

【請求項8】前記気相成長を行うための反応圧力は5～10 Torrであることを特徴とする請求項6記載の半導体装置の製造方法。

【請求項9】前記気相成長の際の前記基板温度を500～600℃に設定することを特徴とする請求項6記載の酸化ルテニウム膜の形成方法。

【請求項10】前記コンデンサの前記誘電体膜の形成は、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 SrTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 PbTiO_3 、 $(\text{Pb}, \text{Ln})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 又は $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を形成することによって行うことを特徴とする請求項6記載の酸化ルテニウム膜の形成方法。

【請求項11】前記第1の電極又は前記第2の電極を構成する前記酸化ルテニウムを形成する前に、前記酸化ルテニウムの下地としてルテニウム膜を形成する工程を有することを特徴とする請求項6記載の酸化ルテニウム膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化ルテニウム膜の形成方法および酸化ルテニウム薄膜を備えた半導体装置の製造方法に関し、より詳しくは、有機金属化合物の原料を使用して酸化ルテニウム膜を形成する方法と、酸化ルテニウムの製造工程を含む半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】導電膜である酸化ルテニウム膜 (RuO_2) は、強・高誘電体を用いた薄膜コンデンサのキャパシタ電極としてDRAM、FeRAMなどのデバイスに応用されている。 RuO_2 の成膜方法として、スパッタリング、CVDなどの種々の方法が採用されてきた。CVDによる RuO_2 の製造方法は、特開平6-283438号公報に記載されている。そのCVDは、図10に示すような構造のCVD装置を用いて行われる。

【0003】そのCVD装置は、気化器101に気化原料を入れ、加熱した気化器101内にアルゴンガス（キャリアガス）と酸素ガスを導入し、これらのガスと気化原料のガスとを反応室102に導いて、加熱した基板保持台103上にガスを接触させて成膜するようになっている。例えば2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンルテニウム (2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptanedione Ruthenium, $\text{Ru}(\text{DPM})_3$) を気化器101に入れ、その温度を125℃として、この気化器101にArガスを100ml/minの流量で供給し、ここに酸素ガスを200ml/minの流量で混合し、この混合ガスを原料ガスとして使用する。そして、ガス管を通して原料ガスを反応室102内に供給する。

【0004】反応室102内では、電熱により360℃に加熱しているステンレス熱板（基板保持台）103の上に基板104を置き、その基板104に原料ガスを供給して基板104上で $\text{Ru}(\text{DPM})_3$ を熱分解して基板104上に RuO_2 膜を析出する。反応系のガス圧は5 Torrである。この成膜方法による RuO_2 膜の析出速度は約15 nm/minである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、従来では、 RuO_2 膜を成長するために、120℃程度の低温成長によって RuO_2 膜を得ていた。しかし、低温で成長された RuO_2 膜は表面及び結晶粒界にRu金属、 RuO_2 以外の酸化物相が存在する。ルテニウム (Ru) は、2～8価の価数をもつ元素であり、その酸化物には RuO_2 や RuO_4 などがある。 RuO_2 は固体であるのに対して、 RuO_4 は気体であるために、 RuO_2 膜をCVDによって成長する際に基板温度を500℃程度に加熱し、ガス流量などの他の条件を上記した値に設定すると、 RuO_4 が多く生成されて膜が堆積しない。これは、反応室102内に搬送された $\text{Ru}(\text{DPM})_3$ は、500℃程度の高温下では基板104表面で分解し、ガス中に多く含まれる酸素と反応して RuO_4 を生成するためである。

【0006】ルテニウム含有ガスとしては、その他に、

2,6-ジメチル-3,5-ヘプタジオンルテニウム (2,6-dimethyl-3,5-heptanedione Ruthenium, $\text{Ru}(\text{DMHPD})_3$)、ビス・サイクロペンタジエニル・ルテニウム (Bis(cyclopenta-dienyl) Ruthenium, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) などがあり、この原料によっても同じ結果が生じる。ところで、低温成長によって RuO_2 膜を形成しても、以下に述べるのが原因となって RuO_2 膜の表面のモフォロジが荒れることがある。

【0007】薄膜コンデンサは、誘電体膜を電極で挟んだ構造を有しており、その下部電極として RuO_2 膜を用い、その誘電体膜として高誘電体の $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 膜を用いた構造を採用すると、 RuO_2 膜表面のモフォロジが荒れる。これは、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ の成膜温度が 500°C 以上であるため、 RuO_2 膜の上に $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ を成長すると、 RuO_2 膜の表面或いはその結晶粒界に存在する RuO_2 以外のルテニウム酸化物及びルテニウム純金属が、 500°C 以上の温度によって酸素と反応して RuO_4 となり気化し易くなるからである。

【0008】このように、 RuO_2 膜表面のモフォロジが荒れると、その表面には大きな凹凸が発生する。したがって、 RuO_2 膜を薄膜コンデンサの電極として使用し、この電極に電圧を印加すると、 RuO_2 よりなる電極表面の凸部に局部的に電界が集中して電極間の誘電体膜に絶縁破壊が生じ易くなる。以上のように、酸素流量の多い雰囲気内で酸化ルテニウム膜を高温で成長しようとする RuO_4 が優先的に生成されて膜が基板上に成長せず、しかも、低温で酸化ルテニウム膜を成長すると、膜中に RuO_2 だけでなくそれ以外のルテニウム酸化物やルテニウムが存在し、その上に誘電体膜を成長する際にルテニウム酸化膜表面が荒れる原因となる。

【0009】本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであって、 500°C 以上の温度で成膜が可能で、しかも 500°C 以上の高温に耐えられる酸化ルテニウム膜の形成方法と、その酸化ルテニウムの形成工程を含む半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

(手段) 上記した課題は、図1、図2に例示するように、ルテニウム有機金属化合物と酸化ガスを成膜領域1に導入し、酸素分圧を6 Torr以下に設定して基板W上に酸化ルテニウム膜32を気相成長することを特徴とする酸化ルテニウム膜の形成方法によって解決する。

【0011】上記酸化ルテニウム膜の形成方法において、前記ルテニウム有機金属化合物は、 $\text{Ru}(\text{DPM})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{DMHPD})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ のいずれかであることを特徴とする。上記酸化ルテニウム膜の形成方法において、前記酸化ガスは、酸素(O_2)、二酸化窒素(NO_2)、一酸化窒素(NO)のうちの一種又は複数のガスを混合したガスであることを特徴とする。

【0012】上記酸化ルテニウム膜の形成方法におい

て、前記気相成長を行うための反応圧力は $5 \sim 10$ Torrであることを特徴とする。上記酸化ルテニウム膜の形成方法において、前記気相成長の際の前記基板温度を $500 \sim 600^\circ\text{C}$ に設定することを特徴とする。上記した課題は、図6、図7に例示するように、半導体基板40上に直接又は絶縁膜を介して第1の金属膜52を形成する工程と、該第1の金属膜52の上に誘電体膜54を形成する工程と、該誘電体膜54の上に第2の金属膜55を形成する工程とを有するコンデンサの形成を含む半導体装置の製造方法において、前記第1の金属膜52と前記第2の金属膜55のうち少なくとも一方を形成する工程は、ルテニウム有機金属化合物と酸化ガスを導入し、酸素分圧を6 Torr以下に設定して酸化ルテニウムを気相成長する工程からなることを特徴とする半導体装置の製造方法によって解決する。

【0013】上記した半導体装置の製造方法において、前記ルテニウム有機金属化合物は、 $\text{Ru}(\text{DPM})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{DMHPD})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ のいずれかであることを特徴とする。上記した半導体装置の製造方法において、前記気相成長を行うための反応圧力は $5 \sim 10$ Torrであることを特徴とする。上記した半導体装置の製造方法において、前記気相成長の際の前記基板温度を $500 \sim 600^\circ\text{C}$ に設定することを特徴とする。

【0014】上記した半導体装置の製造方法において、前記コンデンサの前記誘電体膜54の形成は、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 SrTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 PbTiO_3 、 $(\text{Pb}, \text{Ln})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 又は $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を形成することによって行うことを特徴とする。上記した半導体装置の製造方法において、前記第1の電極52又は前記第2の電極55を構成する前記酸化ルテニウムを形成する前に、前記酸化ルテニウムの下地としてルテニウム膜を形成する工程を有することを特徴とする。

【0015】(作用) 次に、本発明の作用について説明する。本発明によれば、酸化ルテニウム膜を形成するために、ルテニウム有機金属化合物と酸化ガスを成膜領域に導入し、酸素分圧を6 Torr以下に設定することを条件としている。これによれば、成長温度を 500°C 以上にしても、気相成長法による酸化ルテニウム膜の形成が可能になる。

【0016】その酸化ルテニウム膜の成長は、成長圧力を $5 \sim 10$ Torrに設定することにより、その表面モフォロジを調整することが容易になるし、成長速度も $50 \sim 100 \text{ nm/min}$ 程度にすることができる。表面モフォロジは酸素圧力の調整によって制御される。また、酸化ルテニウムの表面モフォロジを滑らかにすると、その酸化ルテニウム膜をコンデンサの電極として適用する場合に、局部的な電界集中が抑制される。

【0017】さらに、酸化ルテニウム成長時の酸素分圧を6 Torr以下に設定すると、膜中にルテニウム相及び RuO_2 以外のルテニウム酸化物相が含まれずに RuO_2 相のみが

存在する。したがって、その酸化ルテニウム膜の上に500℃以上の高温で酸化物誘電体膜を形成する際に、酸化ルテニウムの表面及び結晶粒界において RuO_2 以外のルテニウム酸化物及びルテニウムの酸化物である RuO_4 の生成は無くなり、 RuO_4 の生成による RuO_2 膜表面のモフォロジが荒れることはない。

【0018】

【発明の実施の形態】そこで、以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図1は、本発明の一実施形態の成膜に使用するCVD装置である。図1に示すCVD装置は、ステンレス、アルミニウムなどからなる成膜室（チャンバ）1を有している。その成膜室1内には、基板Wを支持する基板支持部2と、基板Wを加熱するヒータ3と、反応ガスを導入する空間であるガス導入部4と、ガス導入部4内のガスを基板支持部2に向けて放出する多数の孔を有するシャワー板5とが設けられている。

【0019】ガス導入部4には、酸素を導入するための第1のガス供給管6と、ルテニウム含有ガスを導入するための第2のガス供給管7が接続されている。第1のガス供給管6のガス上流側にはマスフローコントローラ（MFC）6aを介して酸素ポンプ（不図示）が接続されている。また、第2のガス供給管7のガス上流側の端部は、開閉弁8、10及び流量調整弁9を介してルテニウム原料容器11の空間内に差し込まれている。

【0020】ルテニウム原料容器11は恒温槽12によって第1の温度 T_1 に加熱されており、その中に収納した粉末状のルテニウム原料Rを加熱して昇華するようになっている。また、昇華したルテニウム原料Rを第2のガス供給管7内に送るために、ルテニウム原料R容器11には、アルゴンガスのような不活性キャリアガスを導入するための第3のガス供給管13が開閉弁を介して接続されている。その第3のガス供給管13のガス下流側には開閉弁14、15、マスフローコントローラ（MFC）16を通してアルゴンガスポンプ（不図示）が接続されている。

【0021】ルテニウム原料容器11に収納されるルテニウム固体原料として、例えば $\text{Ru}(\text{DPM})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{DMHPD})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)$ などがある。また、成膜室1内では、基板支持部2に対してガス導入部4と反対側には第1の排気管17が接続されており、その第1の排気管17に接続された圧力調整弁18、メカニカルブースタポンプ19及びドライポンプ20によって成膜室1内部を所定の圧力まで減圧するように構成されている。

【0022】上記した第2のガス供給管7には開閉弁21を通して第2の排気管22が接続されている。また、第2のガス供給管7と第3のガス供給管13にはバイパス管23が接続され、さらにそのバイパス管23には開閉弁24が接続されていて、開閉弁24を開き且つ開閉弁8、14を閉じ、第3のガス供給管13を通してキャ

リアガスを第2のガス供給管7内に供給し続けることによって、第2のガス供給管7内のルテニウム含有ガスを第1のガス供給管6又は第2の排気管22を通して排出するように構成されている。

【0023】第2及び第3のガス供給管7、13と第2の排気管22とガス導入部4の周囲には、それらを第1の温度 T_1 よりも高い第2の温度 T_2 に加熱するためのヒータ25が配置されており、これにより、ガス導入部4管、第2の排気管22、第2及び第3のガス供給管7、13の中でのガス状の原料の凝縮化が抑制されている。

【0024】なお、図中符号26は、第1の排気管17に取付けられた第1の圧力計であって、測定した圧力のデータは圧力調整弁18に入力するように構成されている。また、符号27は、第2のガス供給管7に接続された第2の圧力計で、その圧力に応じて第2のガス供給管7に取付けられた流量調整弁9での流量が所定値になるように調整している。

【0025】このようなCVD装置を使用して基板W上にルテニウム膜と酸化ルテニウム膜を形成し、その酸化ルテニウム膜の相と表面モフォロジを調べた。まず、膜を形成しようとする基板Wを基板支持部2に取付け、ついでメカニカルブースタポンプ19等を駆動して成膜室1内を成膜時に1～10 Torrになるまで減圧するとともに、ヒータ3によって基板Wを500～600℃の温度に加熱する。

【0026】また、ルテニウム原料容器11には粉末状の $\text{Ru}(\text{DPM})_3$ を収納して密閉し、さらに恒温槽12によって $\text{Ru}(\text{DPM})_3$ をその昇華温度である200℃で加熱保持すると、 $\text{Ru}(\text{DPM})_3$ は昇華する。第3のガス供給管13を通してルテニウム原料容器11内にキャリアガスとしてアルゴン（Ar）ガスを約300 sccmの流量で供給すると、昇華した $\text{Ru}(\text{DPM})_3$ はArガスとともに第2のガス供給管7を通してガス導入部4に導入される。

【0027】この場合、ヒータ25によって第2のガス供給管7をルテニウム原料Rの昇華温度よりも10℃高い210℃に加熱すると、管内での原料の凝縮は抑制され、効率よく原料を成膜室1内に供給される。そして、成膜室1内でガス導入部4及びガスシャワー板5の孔を通して基板Wに $\text{Ru}(\text{DPM})_3$ とアルゴンの混合ガスを供給すると、ヒータ3からの熱による分解によって基板W上には図2(a)に示すようなルテニウム（Ru）膜31が成長する。

【0028】そのRu膜31を形成した後に第1のガス供給管6を通して酸素（ O_2 ）ガスをガス導入部4にマスフローコントローラによって10～50 sccmの範囲内の一定の流量で導入すると、ガス導入部4内では酸素と $\text{Ru}(\text{DPM})_3$ とArが混合する。その混合ガスは、ガスシャワー板5の孔を通して基板W上に供給される。本発明者等は、成長圧力と酸素分圧を異ならせて酸化ルテニウム膜の相

を調べたところ、条件によっては図 2 (b) に示すように酸化ルテニウム膜 3 2 の形成が可能になった。その酸化ルテニウム膜 3 2 の相を調べたところ、酸素分圧の相違によって RuO_2 相のみならず Ru 相が含まれることがあった。さらに、酸素分圧を変えることによって、酸化ルテニウム膜 3 2 の表面モフォロジが変化することがわかった。

【0029】例えば、成膜室 1 内の圧力を 10 Torr まで減圧し、基板温度を 500℃として酸素分圧を 0.05 ~ 0.5 Torr まで変化させたところ、図 3 のような結果が得られ、酸素分圧 0.1 Torr 以上では未酸化の Ru 相を含まない RuO_2 膜が形成され、また、図 3 に示さないが、酸素分圧 5 Torr までは Ru 相を含まない RuO_2 膜が形成されたが、それ以上の酸素分圧では酸化ルテニウム膜は形成されなかった。

【0030】即ち、成長圧力を 10 Torr とし、酸素分圧を 0.1 Torr よりも低くすると、酸化ルテニウム膜 3 2 中には未酸化の Ru 相が含まれることがわかった。Ru 相を含む酸化ルテニウム膜の上に複合酸化物である高誘電体膜を成長すると、ルテニウム相 (Ru 相) が高誘電体の成膜時に酸化されたり、Ru 相が高誘電体中の酸素と反応し、この結果、 RuO_2 以外のルテニウム酸化物が生成されることになる。前記のルテニウムの酸化が起こると、ルテニウム表面のモフォロジの凹凸荒れを生じ、コンデンサ電極に電圧を印加した時に発生する凸部での電界集中が生じたる。また、高誘電体中の酸素によるルテニウムの酸化は酸素を欠損した膜となって膜質を劣化する。

【0031】高誘電体酸化物、例えば (Br, Sr) TiO_3 が劣化すると、誘電率の低下とリーク電流の増加を招き、(Br, Sr) TiO_3 膜がコンデンサの誘電体膜として十分に機能しなくなる。酸素分圧を 0.05 ~ 5.0 Torr として形成した RuO_2 膜の比抵抗を 4 深端子法により測定したところ、50 ~ 60 $\mu\Omega\text{cm}$ となり、バルク結晶とほぼ同じ値が得られた。

【0032】なお、図 3 は、X 線回折法 (XRD) によって測定し、また、以下に述べる酸化ルテニウム膜の相も同じ方法によって測定した。次に、基板温度を 600

表面モフォロジ

	熱処理前	熱処理後
従来条件により作製した RuO_2 膜 (スパッタ 基板加熱温度 300℃)	50nm	200nm
本発明を用いて作製した RuO_2 膜	30nm	55nm

【0036】表 2 によれば、CVD 法によって形成された Ru 相を含まない RuO_2 膜によれば、成長後の加熱による表面モフォロジの変化が小さいことがわかった。一方、スパッタにより形成した RuO_2 膜によれば、表面モフォロジが大きくなり、この RuO_2 膜をコンデンサの電極として使用すると、電極表面の凹凸が大きくなって局所的に電

で、成長圧力を 10 Torr として酸素分圧を変化させて図 2 (b) と同じように酸化ルテニウム膜 3 2 を成長したところ、表 1 に示すような結果が得られ、0.1 ~ 6.0 Torr の酸素分圧では未酸化の Ru 相を含まない酸化ルテニウム膜 3 2 が成長した。しかし、酸素分圧が 0.07 Torr 以下では Ru 相を含む膜が形成され、また、酸化分圧が 7.0 Torr になると酸化ルテニウム膜が成長しないことがわかった。

【0033】

【表 1】

Ru(DPM)3 を用いた成膜 (成膜圧力 10 Torr)

酸素分圧 (Torr)	相
0.05	Ru
0.07	Ru
0.1	RuO_2
0.5	RuO_2
0.7	RuO_2
1.0	RuO_2
3.0	RuO_2
5.0	RuO_2
6.0	RuO_2
7.0	成膜されない

【0034】以上により、成長室圧力を 10 Torr とし、基板温度を 500 ~ 600℃の範囲内に設定すると、0.1 ~ 6.0 Torr の酸素分圧では Ru 相を含まない RuO_2 膜の成長が可能になった。次に、スパッタによって形成した従来の RuO_2 膜と、CVD 法により上記条件で成長した Ru 相を含まない RuO_2 膜とを別々に形成し、それらの試料を、酸素ガス流量 5 slm、常圧 (760 Torr) の雰囲気下で、温度 500℃、60 分間で加熱した。スパッタによって形成した従来の RuO_2 膜は、基板加熱温度 350℃で作成した。各試料の膜厚はともに 100 nm である。そして、各試料の表面モフォロジは、表 2 に示すように変化した。

【0035】

【表 2】

界集中が生じて絶縁破壊が生じ易くなる。

【0037】表面モフォロジが生じるのは、 RuO_2 膜表面及び RuO_2 結晶粒界に存在するルテニウム純金属、或いは、 RuO_2 以外のルテニウム酸化物が酸化して RuO_2 と RuO_4 となり、表面と結晶粒界に析出したり気化するためである。 RuO_2 は、酸素雰囲気中で 500℃で加熱されても安

定して存在しているが、ルテニウム純金属と、 RuO_2 以外のルテニウム酸化物は酸化される。

【0038】次に、成長室内の成長圧力を5 Torrにして、酸素分圧を変えて酸化ルテニウム膜を形成し、その酸化ルテニウム膜の相を調べた。ルテニウム原料として Ru(DPM)_3 を使用し、そのキャリアガスとしてアルゴンガスを用いた。この場合、基板温度を600℃とした。この条件によって成長した酸化ルテニウム膜の相は表3に示すようになった。表3によれば、酸素分圧を2.5 Torrにすると、 RuO_2 膜が成長しないことがわかった。

【0039】

【表3】

Ru(DPM)_3 を用いた成膜 (成膜圧力 5 Torr)

酸素分圧 (Torr)	相
0.05	Ru
0.1	RuO_2
0.3	RuO_2
0.5	RuO_2
0.7	RuO_2
0.8	RuO_2
1.0	RuO_2
1.5	RuO_2
2.0	RuO_2
2.5	成膜されない

【0040】表3によれば、成長圧力を5 Torr、酸素分圧を0.1～2.0 Torrの範囲内で設定することにより、未酸化のRu相を含まない RuO_2 膜が形成された。以上のことから、ルテニウム原料として Ru(DPM)_3 を使用する場合に、基板温度600℃、成長圧力5～10 Torrの範囲内では、酸素分圧を0.1～6.0 Torrの範囲内に設定することにより、Ru相を含まない RuO_2 膜が成長される。

【0041】また、 Ru(DPM)_3 をアルゴンガスによって成長室1内に導入し、基板温度を600℃として、成長圧力を5 Torr、10 Torrとして RuO_2 膜を成長したところ、酸素分圧と表面モフォロジ（凹凸）の関係は図4に示すようになった。図4によれば、成長圧力を5 Torrよりもさらに小さくすると、酸素分圧の調整によって、表面モフォロジを所望の大きさに設定することは難しいことがわかる。一方、成長圧力を10 Torrにすると、表面モフォロジの調整は比較的容易であるが、それ以上の成長圧力では RuO_2 膜の成長速度が小さくなるので好ましくない。

【0042】次に、反応ガスとして Ru(DPM)_3 の代わりに $\text{Ru(C}_5\text{H}_5)_2$ を用い、基板温度を600℃、成長圧力を5 Torr、10 Torrとした場合の表面モフォロジ（凹凸）と酸素分圧との関係を調べたところ、図5に示すような結果が得られた。即ち、成長圧力が小さい方が表面モフォロジの大きさの調整が難しいことがわかり、成長圧力5

Torr以下は好ましくない。

【0043】ところで、表1及び表3によれば、酸素分圧が大きくなると、 RuO_2 膜が成長しなくなる。これは、原料ガスである Ru(DPM)_3 又は $\text{Ru(C}_5\text{H}_5)_2$ が酸化ガスと分解、反応して酸化ルテニウムを生成する際に、 RuO_2 よりも RuO_4 の生成よりも RuO_4 の生成の方が優位となり、膜が成長せず生成物が気化したためである。次に、反応ガスとして Ru(DPM)_3 の代わりに $\text{Ru(C}_5\text{H}_5)_2$ を用い、基板温度を600℃とし、成長圧力を5 Torrとした場合の酸素分圧と酸化ルテニウム膜の相の関係を表4に示す。また、これと同じ反応ガスを用いて同じ基板温度とし、成長圧力を10 Torrとした場合の酸素分圧と酸化ルテニウム膜の相を表5に示す。

【0044】

【表4】

$\text{Ru(C}_5\text{H}_5)_2$ を用いた成膜 (成膜圧力 5 Torr)

酸素分圧 (Torr)	相
0.005	Ru
0.01	RuO_2
0.03	RuO_2
0.05	RuO_2
0.07	RuO_2
0.08	RuO_2
0.1	RuO_2
0.15	RuO_2
0.2	RuO_2
0.25	成膜されない

【0045】

【表5】

$\text{Ru(C}_5\text{H}_5)_2$ を用いた成膜 (成膜圧力 10 Torr)

酸素分圧 (Torr)	相
0.005	Ru
0.01	RuO_2
0.05	RuO_2
0.07	RuO_2
0.1	RuO_2
0.3	RuO_2
0.5	RuO_2
0.6	RuO_2
0.7	成膜されない

【0046】表4と表5から、 $\text{Ru(C}_5\text{H}_5)_2$ を用いてもRu相を含まない RuO_2 膜を形成することができたが、Ru相を含まない RuO_2 膜を得るための酸素分圧は Ru(DPM)_3 を用いる場合に比べて1桁小さくなり、Ru相を含まない RuO_2 膜を形成するための酸素分圧の調整が難しいことがわかった。なお、原料ガスとして、 Ru(DMHPD)_3 を用いた場合には、 Ru(DPM)_3 を用いた場合と同様な結果を得た。

(コンデンサの形成工程の説明) 次に、DRAMセルの

製造工程において、上記した RuO_2 膜を電極として使用する薄膜コンデンサの形成工程について説明する。

【0047】まず、図6(a)に示すように、シリコン基板40W表面のうちトランジスタ形成領域の周囲にLCOCS法によりフィールド酸化膜41を形成する。ついで、トランジスタ形成領域にゲート酸化膜42を介してMOSトランジスタ44、45のゲート電極43を形成する。このゲート電極43は、フィールド酸化膜41の上に延在してワード線を兼ねている。また、ゲート電極43の両側にはMOSトランジスタ44、45のソース、ドレインとなる不純物拡散層46a、46bが形成されている。図6(a)では、隣接する2つのMOSトランジスタ44、45のうちの一方の不純物拡散層44は共通であり、その不純物拡散層44にはビット線BLが接続されている。なお、ゲート電極43は、 SiO_2 などの絶縁膜47に覆われている。

【0048】このような状態で、図6(b)に示すように、MOSトランジスタ44、45及びフィールド酸化膜41を SiO_2 などの層間絶縁膜48で覆った後に、MOSトランジスタ44、45のビット線BLが接続されない側の不純物拡散層46bの上にコンタクトホール48aを形成する。その後に、図6(c)に示すように、コンタクトホール48a内にタングステン又はポリシリコンよりなるプラグ49を形成した後に、チタン(Ti)膜50と窒化チタン(TiN)膜51をスパッタリングにより形成する。これらのTi層50とTiN層51は、バリアメタルとして機能する。Ti膜50の代表的な成膜条件は、成膜圧力を1mTorr、成膜基板温度を300℃、成膜雰囲気中に導入するアルゴンガス流量を40sccmとする。また、TiN膜51の場合は、Ti膜50の成膜条件に導入するアルゴンガスとともに窒素ガスを30sccmの流量で導入することにより成膜する。

【0049】次に、図6(d)に示すように、コンデンサの蓄積電極52として、上記したCVD装置を用いてTiN膜51上にRu膜52a及び RuO_2 膜52bを形成する。Ru膜52aは、バリアメタルとして機能するTi層50及びTiN層51によって下層との反応が防止される。 RuO_2 膜52bの形成は、既に述べたように、Ru相を含まない条件に設定する。

【0050】続いて、 RuO_2 膜表面に第一のレジスト53を塗布し、これを露光、現像して、プラグ49とその周辺の領域にのみ残存させる。そして、図6(e)に示すように、第一のレジスト53をマスクとして使用し、イオンミリング法により、マスクに覆われない RuO_2 膜52b、Ru膜52a、TiN膜51及びTi膜50をエッチングする。イオンミリングの条件は、加速電圧1kV、圧力 2×10^{-4} Torr、イオンの入射角は膜の法線方向に対して15度、エッチング時間は7分30秒とする。

【0051】イオンミリングを終え、第一のレジスト53を剥離した後に、図7(a)に示すように、高誘電体で

ある $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ を誘電体膜54としてスパッタにより180nm程度の厚さに成膜する。スパッタ条件について、スパッタ圧力を25mTorr、基板温度を加熱せず、パワーを1kW、スパッタ時間を5分とする。次に、図7(b)に示すように、対向電極55として、Ru膜、又は RuO_2 膜又はこれらの積層膜(いずれが下側であってもよい)を形成する。その形成条件は、蓄積電極52を構成するそれらの成膜条件と同じにする。

【0052】この後に、第二のレジスト56を対向電極55の表面に塗布し、これを露光、現像して、第二のレジスト56を蓄積電極52よりも広い領域に残す。そして、図7(c)に示すように、第二のレジスト56をマスクとして使用し、イオンミリング法により、マスクに覆われない対向電極55及び誘電体膜54をエッチングする。イオンミリングの条件については、加速電圧を1kV、圧力を 2×10^{-4} Torr、イオンの入射角を膜の法線方向に対して15度、エッチング時間を9分とする。

【0053】このパターニングによってコンデンサの形成を終了する。次に、熱CVD法により SiO_2 膜57を200nmの厚さに形成し、この SiO_2 膜57によってコンデンサなどを覆う。その SiO_2 膜57の成長条件として、 SiH_4 と NO_2 のガスを使用して基板温度を300℃、圧力を10Torr、成膜時間を10分とする。

【0054】この後に、レジストマスクとRIE法を使用して SiO_2 膜57に開口部(不図示)を形成し、ついで SiO_2 膜及びその開口部の上にスパッタにより窒化チタン膜を形成し、その窒化チタン膜をパターニングして配線58を形成する。以上のプロセスにより、薄膜スタック構造のコンデンサを有するDRAMセルが作製される。そのコンデンサの電気的特性は、2V印加時に電流密度 $10^{-8}\text{A}/\text{cm}^2$ 、比誘電率は200であった。

【0055】次に、コンデンサとMOSトランジスタをローカルインターコネクションによって接続する工程を説明する。まず、図6(a)と同じようなMOSトランジスタを形成する。次に、図8(a)に示すように、全体にRu膜61aと RuO_2 膜61bを順に形成した後に、レジストマスク(不図示)とイオンミリングを用いてRu膜61a及び RuO_2 膜61bをパターニングしてMOSトランジスタの周囲の絶縁膜60上に残して蓄積電極61とする。

【0056】それらの膜は、上記したCVD装置を用いて成長し、図6(d)に示したRu膜52aと RuO_2 膜52bと同じ成膜条件及び同じ膜厚で形成する。また、 RuO_2 膜61bは、Ru相が存在しないような上記した条件で行う。なお、そのイオンミリング法の条件について、加速電圧を1kV、圧力を 2×10^{-4} Torr、イオンの入射角を膜の法線方向に対して15度、エッチング時間を7分30秒とする。

【0057】続いて、図8(b)に示すように、強誘電体である $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ からなる誘電体膜62をRfスパッ

タリングにより180nmの厚さに成膜する。スパッタ条件については、スパッタ圧力を25mTorr、基板Wを常温とし、パワーを1kW、スパッタ時間を5分とする。次に、図8(c)に示すように、RuとRuO₂(いずれが上側でもよい)を積層してなる膜又はRu膜又はRuO₂膜からなる対向電極63を形成する。その成膜条件は、蓄積電極61を構成する膜と同じにする。続いて、対向電極63の上にレジスト54を塗布し、これを露光、現像して蓄積電極61の上とその周囲に残す。

【0058】その後、図9(a)に示すように、レジスト64から露出した対向電極63及び誘電体膜62をエッチングして除去する。そのエッチングは、イオンミリング法により行い、加速電圧を1kV、圧力を 2×10^{-4} Torr、イオンの入射角を膜の法線方向に対して15度、エッチング時間を9分とする。レジスト54を除去した後に、図9(b)に示すように、全体にSiO₂膜65をCVD法により200nmの厚さに形成し、続いて、SiO₂膜65のうち、コンデンサの対向電極65の上とMOSトランジスタの一方の不純物拡散層46a、46bの上に第1～第3のスルーホール65a～65cを形成する。

【0059】SiO₂膜65の成膜条件は、SiH₄ガスとN₂Oガスをを用いて、基板温度を300℃、成長圧力を10Torr、成膜時間を10分とする。次に、全体に窒化チタン膜を形成した後に、図9(c)に示すように、窒化チタン膜をパターンニングしてMOSトランジスタの一方の不純物拡散層46bの上の第2のスルーホール65bからコンデンサの対向電極65の上の第1のスルーホール65aまで延びるローカルインターコネクション66を形成するとともに、MOSトランジスタの他方の不純物拡散層46aの上の第3のスルーホール65cに接続させるビット線BL₁を形成する。さらに、全体を層間絶縁膜67を形成し、その上にTiNからなる配線68を形成する。

【0060】コンデンサに電極として使用するRu膜の膜厚は10～50nm、RuO₂膜は50～100nmとするのが好ましい。以上の説明したコンデンサの蓄積電極、対向電極のうち的一方を、白金などの金属から形成してもよい。なお、上記したコンデンサに使用する誘電体膜としては、上記した(Ba,Sr)TiO₃、Pb(Zr,Ti)O₃の他に、SrTiO₃、PbTiO₃、(Pb,Ln)(Zr,Ti)O₃、Bi₄Ti₃O₁₂を用いてもよい。また、対向電極として、Ru膜及びRuO₂膜の代わりにスパッタで形成した白金膜を使用してもよい。さらに、酸化ガスとしては、酸素だけでなく、酸素(O₂)、二酸化窒素(NO₂)、一酸化窒素(N₂O)のうちの一つ又は複数のガスを混合したガスであっても同様な効果が得られる。

【0061】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、酸化ルテニウム膜を形成するために、ルテニウム有機金属化合物と酸化ガスを成膜領域に導入し、酸素分圧を6Torr

以下に設定することを条件としているので、成長温度を500℃以上にしても、気相成長法による酸化ルテニウム膜の形成が可能になる。

【0062】その酸化ルテニウム膜の成長は、成長圧力を5～10Torrに設定することにより、その表面モフォロジを調整することが容易になるし、成長速度も50～100nm/min程度にすることができる。表面モフォロジは酸素圧力の調整によって制御することができる。また、酸化ルテニウムの表面モフォロジを小さくすると、その酸化ルテニウム膜をコンデンサの電極として適用する場合に局所的な電界集中が抑制される。

【0063】さらに、酸化ルテニウム成長時の酸素分圧を6Torr以下に設定すると、膜中のルテニウム相が含まれず、その上に500℃以上の高温で誘電体膜を形成したときに酸化ルテニウムの表面及び結晶粒界から気体であるRuO₄が発生し難くなり、酸化ルテニウム膜の熱による表面モフォロジの荒れの発生を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態において成長するルテニウム膜、酸化ルテニウム膜の成長装置の構成図である。

【図2】本発明の実施形態においてルテニウム膜と酸化ルテニウム膜の成長を示す断面図である。

【図3】本発明の実施形態における酸化ルテニウム膜の相のX線回折法による分析結果を示す図である。

【図4】本発明の実施形態において原料にRu(DPM)₃を用いて形成される酸化ルテニウム膜の表面モフォロジと酸素分圧の関係を示す図である。

【図5】本発明の実施形態において原料にRu(CP)₂を用いて形成される酸化ルテニウム膜の表面モフォロジと酸素分圧の関係を示す図である。

【図6】本発明の実施形態におけるルテニウム膜、酸化ルテニウム膜の成長工程を含む第1のDRAMセルの製造工程を示す断面図(その1)である。

【図7】本発明の実施形態におけるルテニウム膜、酸化ルテニウム膜の成長工程を含む第1のDRAMセルの製造工程を示す断面図(その2)である。

【図8】本発明の実施形態におけるルテニウム膜、酸化ルテニウム膜の成長工程を含む第2のDRAMセルの製造工程を示す断面図(その1)である。

【図9】本発明の実施形態におけるルテニウム膜、酸化ルテニウム膜の成長工程を含む第2のDRAMセルの製造工程を示す断面図(その2)である。

【図10】従来の酸化ルテニウム膜を成長する装置の概要構成図である。

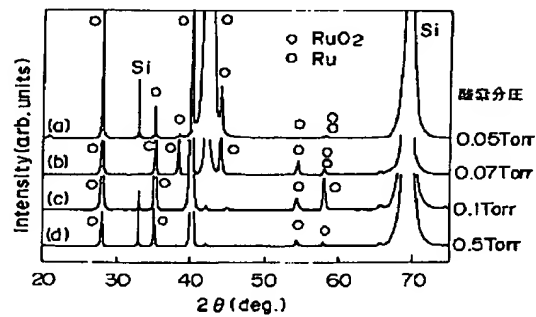
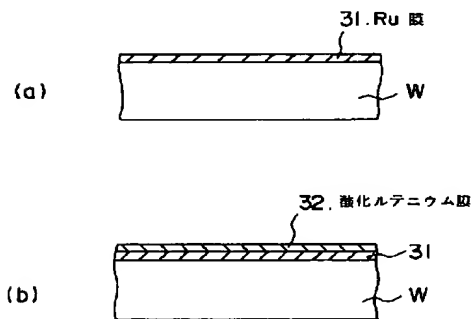
【符号の説明】

- 1 成膜室
- 2 基板支持部
- 3 ヒータ
- 4 ガス導入部
- 5 シャワー板

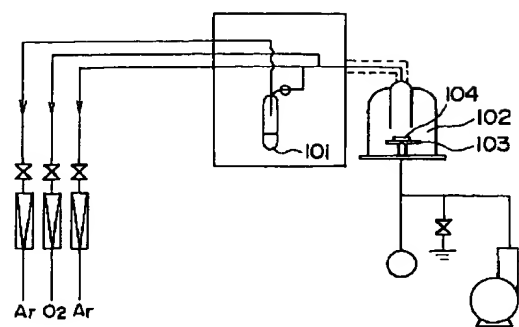
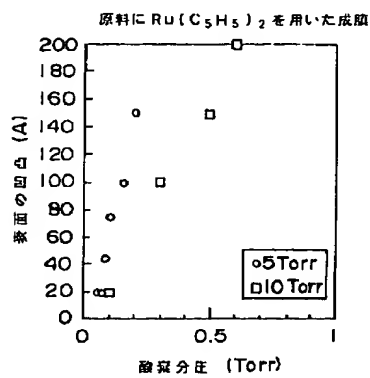
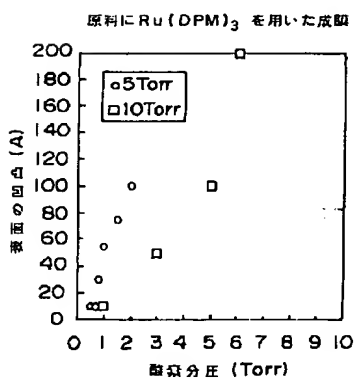
3 2 RuO₂膜

1: 成膜室
3: ヒータ
4: ガス導入部
5: シャワー板

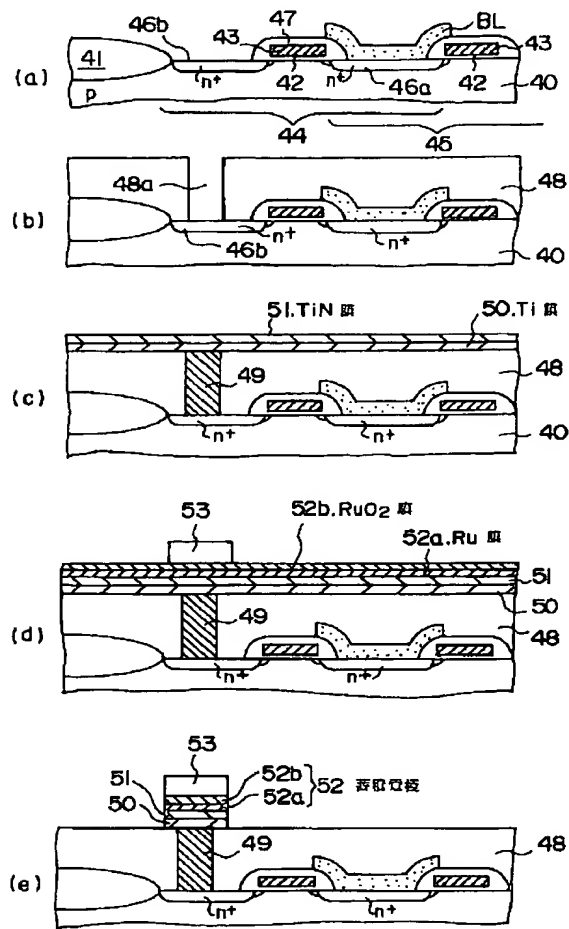
【図 3】



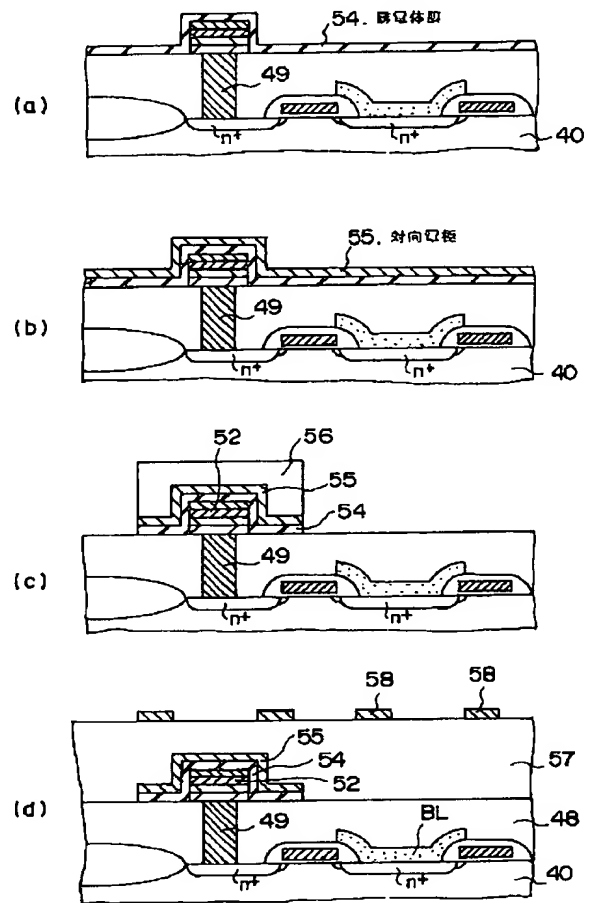
【図 10】



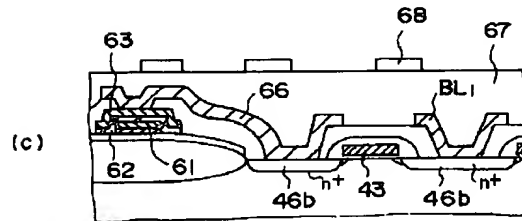
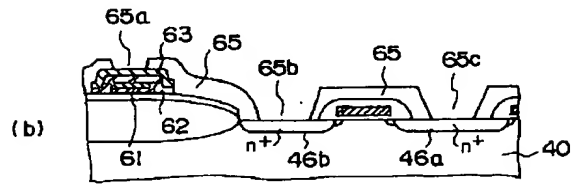
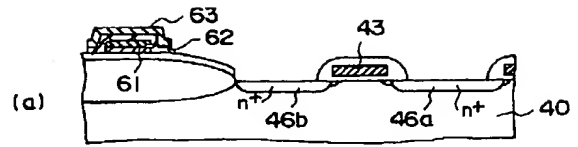
【図6】



【図7】



【図 9】



6 5 1